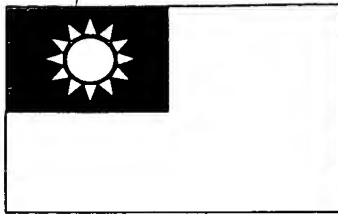


10/695,655

JCLF18714



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 10 月 25 日
Application Date

申請案號：091125124
Application No.

申請人：銖寶科技股份有限公司
Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 11 月 13 日
Issue Date

發文字號：09221147550
Serial No.

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

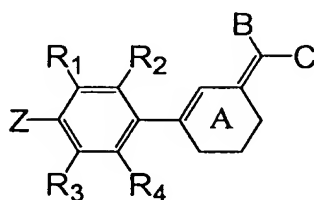
一、發明 名稱	中 文	有機發光二極體元件及其有機發光層材料
	英 文	Organic Light Emitting Diode and Organic Emitting Material thereof
二、發明 人	姓 名	1 林憲章 Hsien-Chang Lin 2 龔智豪 KUNG CHIH HAO 3 白宗城 Pai Chung Cheng 4 謝淑珠 Shieh Shwu Ju 5 唐子欽 Tzu-Chin Tang 中華民國
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1 新竹縣竹北市中華路 799-1 號 6 樓 2 高雄縣燕巢鄉西燕村中民路 818 巷 10 弄 13 號 3 台北縣泰山鄉文程路 4-3 號 4 樓 4 台北市內湖區文德路 66 巷 12 弄 3 號 3 樓 5 新竹市建中一路 25 號 5 樓之 3
	姓 名 (名稱)	銓寶科技股份有限公司 RiTdisplay Corporation
三、申請人	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹縣湖口鄉新竹工業區光復北路 12 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	葉垂景 Chwei-Jing Yeh

四、中文發明摘要(發明之名稱：

有機發光二極體元件及其有機發光層材料

一種有機發光二極體元件，此元件係由配置在一透明基板上之一陽極、配置在陽極上之一有機發光層以及配置在有機發光層上之一陰極所構成。其中，有機發光層中所包含的發光材料，係以式(1)為基本架構所開發出的化合物。

式(1):

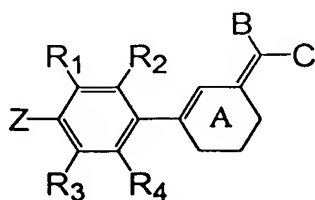


英文發明摘要(發明之名稱：

Organic Light Emitting Diode and Organic Emitting Material thereof)

An organic light emitting diode comprises an anode on a substrate, a organic emitting layer on the anode layer and a cathode layer on the organic emitting layer, wherein the emitting layer comprises the formula (1) as follows.

Formula (1):



五、發明說明(二)

會在有機發光層內結合而產生放光。其中，此有機發光層中之發光材料的特性，係依照其材料之基態和激發態之間的能階差而有發光色度不同的特性。

另外，在 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 2, pp L269 - L271(1988), Journal of Applied Physics, Vol. 65, No. 9, pp. 3610 - 3616 (1989)文獻報導中，所揭露的是一種具有三層結構的有機發光二極體元件，其除了具有一對電極結構之外，還包括一有機發光層、一電洞傳輸層以及一電子傳輸層。特別是，在此文獻報導中證明了元件往低驅動電壓及高亮度的發展是可行的。

而對於全彩顯示器而言，顏色的色純度是必須且非常重要的。利用有機材料用來作為發光材料就具有一特殊之優點，即其發光顏色可以藉由分子結構的設計改變來紅色(R)、綠色(G)以及藍色(B)三元色的發光波長。

然而，有機發光二極體仍然存在有一些問題需要去克服，特別是在高穩定性與高效率的紅光材料的開發上。目前在有機發光二極體之紅光材料上，大致上是以4,4'-二氫亞甲基-6-(對-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃 ((4-(dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran), DCM)，或是其衍生物摻雜(doped)在三(8-奎琳醇)鋁(tris(8-quinolinol)aluminum, AlQ3)中，以作為有機發光層。然而，這些材料仍然無法滿足全彩有機發光二極體元件在亮度、色純度方面的需求。

因此本發明的目的就是在提供一種有機發光二極體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

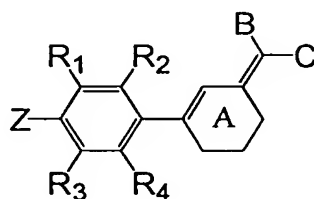
五、發明說明 (3)

元件及其有機發光層材料，以滿足全彩有機發光二極體之需求。

本發明之另一目的就是提供一種有機發光二極體元件及其有機發光層之材料，以提供具有高穩定性與高效率的有機發光二極體元件，以及具有高色彩純度的紅光材料。

本發明提出一種有機發光二極體元件及其有機發光層材料，此有機發光二極體元件包括配置在一透明基板上之一陽極、配置在陽極上之一有機發光層以及配置在有機發光層上之一陰極。其中本發明之有機發光層中所包含的發光材料，係以一般式(1)為基本架構所開發出的化合物。

式(1):



其中，R₁~R₄ 分別是獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基。另外，R₁~R₄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

也可是上述任意兩者所形成之環。而 Z 所表示的是 -NR₅R₆、-OR₇ 推電子基。此外，A 為取代或不取代的單環環己烯或是雙環的萘(naphthalene)，如式(2)所示。B、C 分別為拉電子基，可以是相同或不相同的取代基、例如 氰基、二氫印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)。

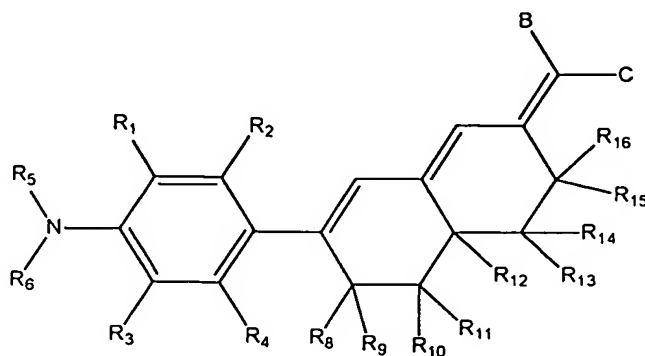
更具體的說，R₁~R₄ 可以是各別獨立的氫原子、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的環烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷氧基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的鏈烯基、取代或不取代之胺基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族烴基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族複環基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的丙烯氧基。R₅、R₆ 及 R₇ 可以是各別獨立的氫原子、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的環烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的鏈烯基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族複環基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳烷基。

式(2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)



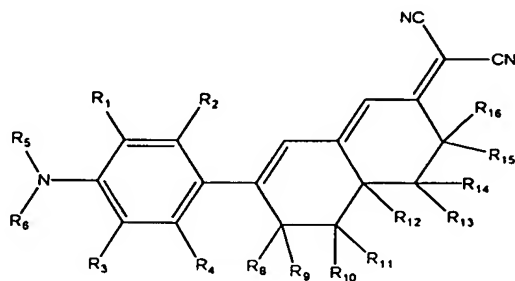
在上述式(2)中， $R_8 \sim R_{16}$ 為各別獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基，上述任意兩者所形成之環。B、C 為相同或是不相同的拉電子基團，其中 B、C 例如為氰基(cyano)、二氫印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)，如式(3)、式(4)與式(5)所示。

式(3)

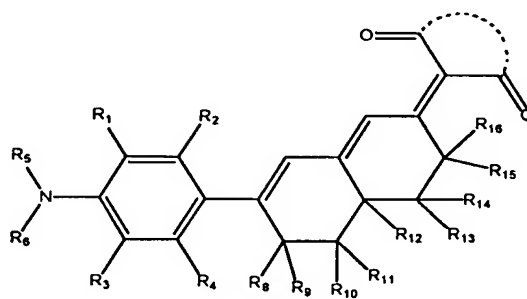
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

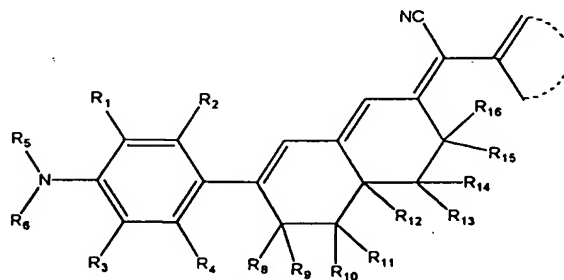
五、發明說明 (6)



式(4)



式(5)



本發明之有機發光二極體元件中之有機發光層所使用的材料，係藉由萘(naphthalene)的剛性結構，以提昇

五、發明說明(7)

元件製程之熱穩定性，進而提供一高穩定性與高效率之紅色有機發光二極體，並使其具有高亮度與高色純度之特性。同時，本發明之紅色發光材料更是有利於應用在全彩有機發光二極體顯示器中。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第 1 圖為依照本發明一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖；

第 2 圖為依照本發明另一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖；

第 3 圖為依照本發明另一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖；

第 4 圖為依照本發明另一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖；以及

第 5 圖為依照本發明另一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖。

圖式之標示說明：

100：透明基板

102：陽極

104：有機發光層

106：陰極

108：保護層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

110：電子傳輸層

110a：電子注入層

112：電洞傳輸層

112a：電洞注入層

實施例

第 1 圖所示，其繪示為依照本發明一實施例之有機發光二極體元件之剖面示意圖。

請參照第 1 圖，第 1 圖中之有機發光二極體係為一單層結構之有機發光二極體，其包括一透明基板 100、一陽極 102、一有機發光層 104、一陰極 106 以及一保護層 108。

其中，透明基板 100 例如是玻璃基板、塑膠基板或可繞式基板。

陽極 102 係配置在透明基板 100 上。而陽極 102 是用來將電洞有效率的注入有機發光層 104 中，因此陽極 102 較佳的是具有 4.5eV 以上的工作函數。陽極 102 之材質可以是銦錫氧化物(ITO)、氧化錫、金、銀、白金或銅等。

有機發光層 104 係配置在陽極 102 上。其中，有機發光層 104 除了具有發光特性之外，還具有電洞傳輸與電子傳輸的特性。在本發明中，此有機發光層 104 之材料係為本發明之特徵，其詳細之化學結構與製備方法描述將於後續說明之。

陰極 106 係配置在有機發光層 104 上，其目的是用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

來將電子有效率的注入有機發光層 104 中。因此陰極 106 較佳的是具有較小的工作函數。陰極 106 之材質例如是鈦、鋁、鎂鈦合金、鎂鋁合金、鋁鋰合金或鎂銀合金。

保護層 108 係將有機發光二極體元件完全的覆蓋住，用以充當密封膜，以確保其氣密性。

而施加於有機發光二極體元件的電流通常為直流電，亦可以是脈衝電流或是交流電。另外，有機發光二極體元件之冷光發光的方式，可以是穿透式由陽極 102 放光，或是反射式由陰極 106 放光。

本發明之有機發光二極體元件亦可以是具有雙層結構之有機發光二極體(如第 2 圖與第 3 圖所示)。請參照第 2 圖，此雙層結構之有機發光二極體，其在有機發光層 104 與陰極 106 之間更包括配置有一電子傳輸層 110。而在第 3 圖之雙層結構的有機發光二極體，其在有機發光層 104 與陽極 102 之間更包括配置有一電洞傳輸層 112。

另外，本發明之有機發光二極體亦可以是具有三層結構之有機發光二極體(如第 4 圖所示)。請參照第 4 圖，此三層結構之有機發光二極體，其除了在有機發光層 104 與陰極 106 之間配置有一電子傳輸層 110 之外，在有機發光層 104 與陽極 102 之間更配置有一電洞傳輸層 112。

此外，本發明之有機發光二極體還可以是具有五層結構之有機發光二極體(如第 5 圖所示)。請參照第 5 圖，此五層結構之有機發光二極體，其除了在有機發光層 104

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

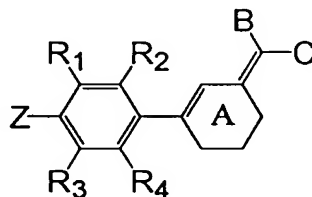
五、發明說明 (10)

與陰極 106 之間配置有一電子傳輸層 110 之外，在有機發光層 104 與電子傳輸層 110 之間更配置有一電子注入層 110a。而且，此五層結構之有機發光二極體除了在有機發光層 104 與陽極 102 之間配置有一電洞傳輸層 112 之外，在陽極 102 與電洞傳輸層 112 之間更包括配置有一電洞注入層 112a。

在上述數種有機發光二極體元件中，其有機發光層 104 之材料係為本發明之特徵。且本發明所揭露的有機發光層 104 係為一種應用於紅色有機發光二極體之發光材料，其詳細之說明如下。

本發明之有機發光層 104 中所包含的發光材料，係以式(1)為基本架構所開發出的化合物。

式(1):



其中，R₁~R₄ 分別是獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基。另外，R₁~R₄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (||)

也可是上述任意兩者所形成之環。而 Z 所表示的是 -NR₅R₆、-OR₇ 推電子基。此外，A 為取代或不取代的單環環己烯或是雙環的萘(naphthalene)，如式(2)所示。B、C 分別為拉電子基，可以是相同或不相同的取代基、例如 氰基、二氫印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯噻塞(benzothiazole)。

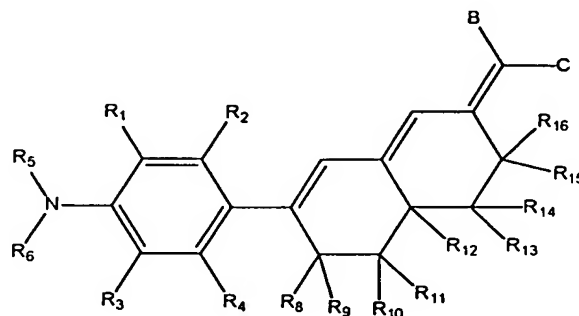
更具體的說，R₁~R₄ 可以是各別獨立的氫原子、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的環烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷氧基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的鏈烯基、取代或不取代之胺基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族烴基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族複環基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的丙烯氧基。R₅、R₆ 及 R₇ 可以是各別獨立的氫原子、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的環烷基、具有 1 至 10 個碳原子之取代或不取代的鏈烯基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳香族複環基、具有 6 至 30 個碳原子之取代或不取代的芳烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(12)

式(2)



在上述式(2)中， $R_8 \sim R_{16}$ 為各別獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基，上述任意兩者所形成之環。B、C 為相同或是不相同的拉電子基團，其中 B、C 例如為氰基(cyano)、二氫印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)，如式(3)至式(5)所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

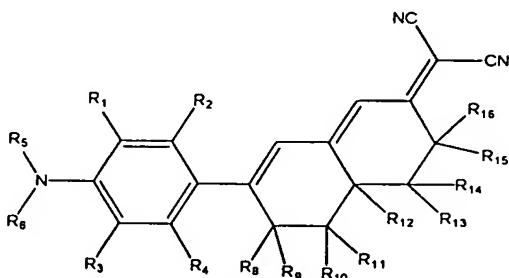
裝

訂

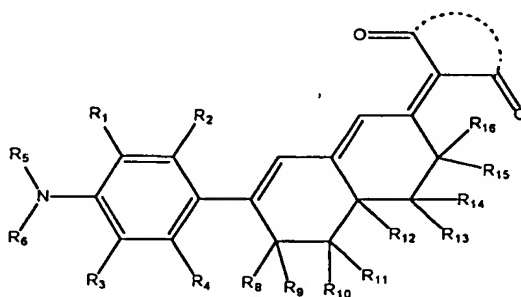
線

五、發明說明(13)

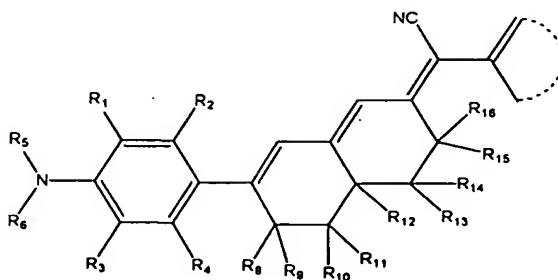
式(3)



式(4)



式(5)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

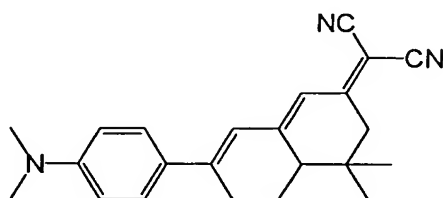
訂

線

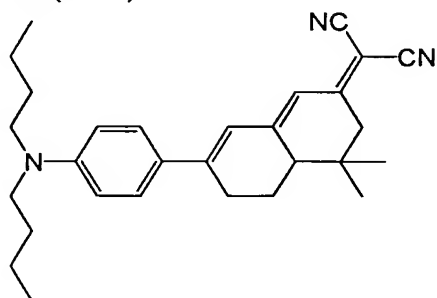
五、發明說明(14)

以下，係舉出數種可應用於本發明之有機發光二極體元件的有機發光層材料中之化合物實例，其係為使用式(1)所示的部分化合物。但是，式(1)之化合物並不限定在以下所舉之化合物實例。

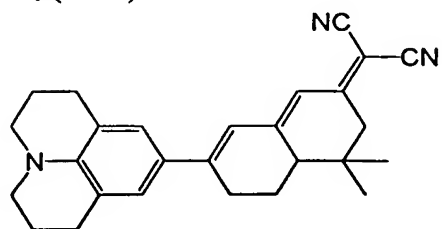
式(3-1)



式(3-2)



式(3-3)

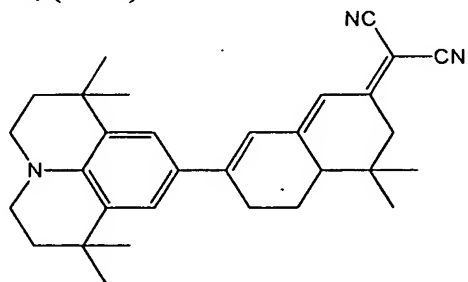


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

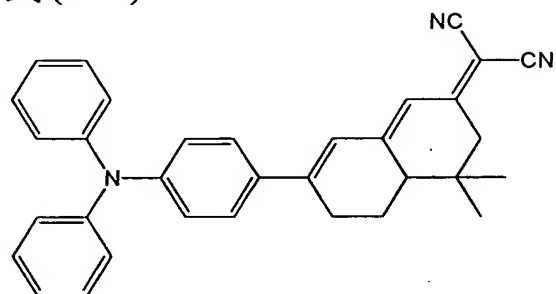
裝
訂
線

五、發明說明 (15)

式(3-4)



式(3-5)



式(3-6)

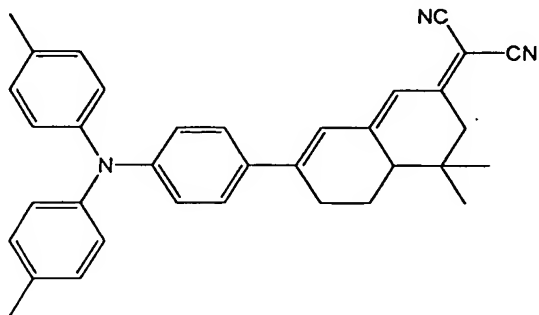
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

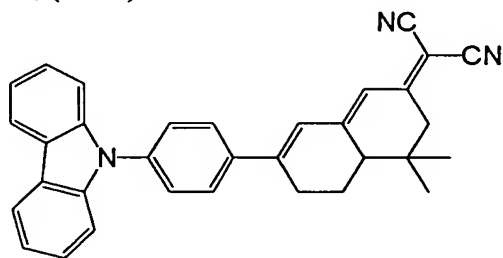
訂

線

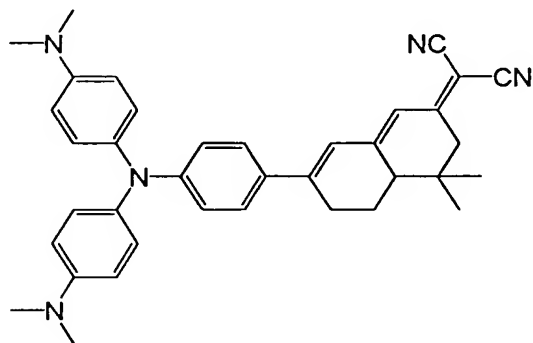
五、發明說明 (16)



式(3-7)



式(3-8)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

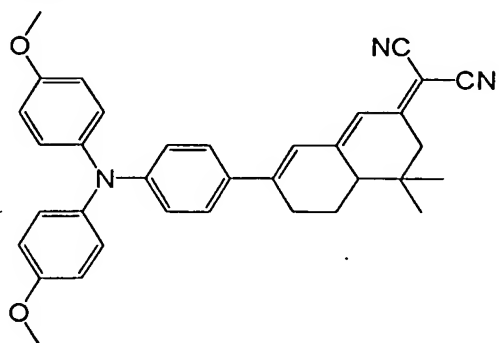
裝

訂

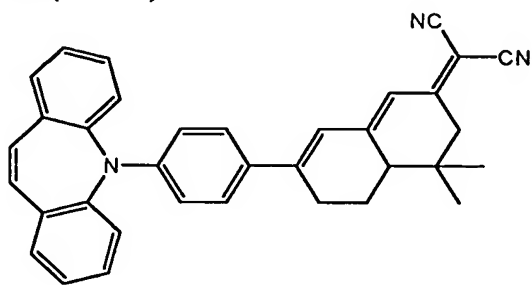
線

五、發明說明 (17)

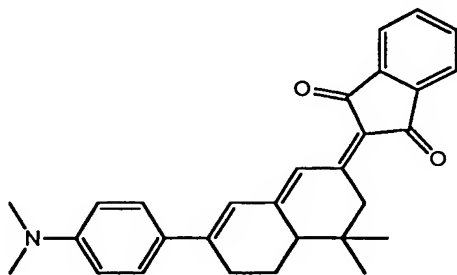
式(3-9)



式(3-10)



式(4-1)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

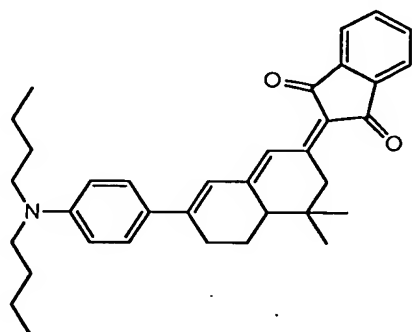
裝

訂

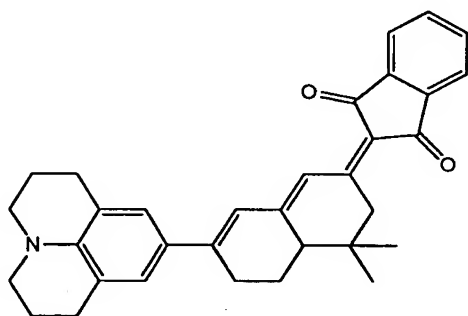
線

五、發明說明 (18)

式(4-2)



式(4-3)



式(4-4)

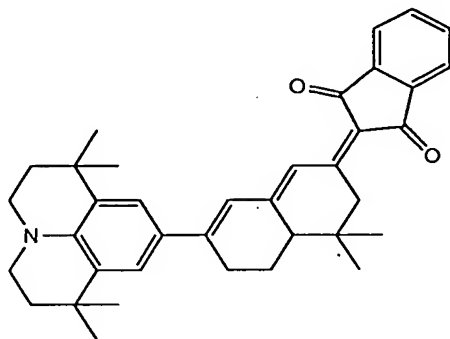
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

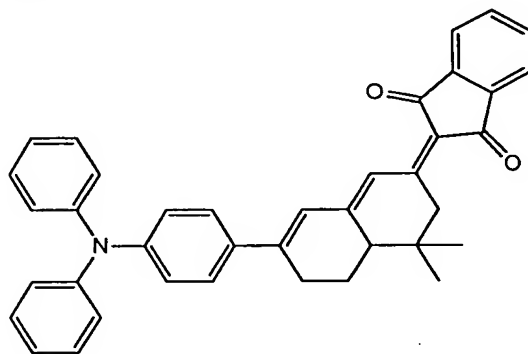
訂

線

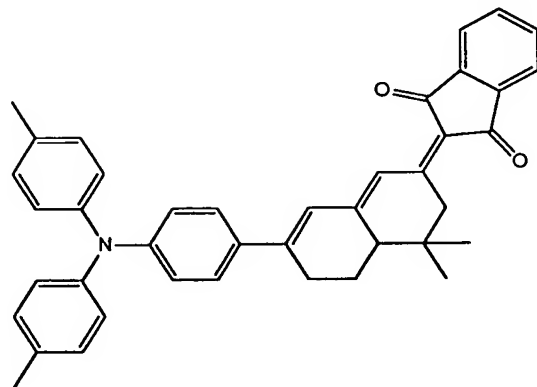
五、發明說明(19)



式(4-4)



式(4-6)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

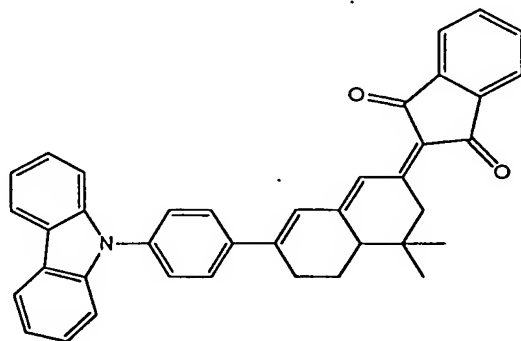
裝

訂

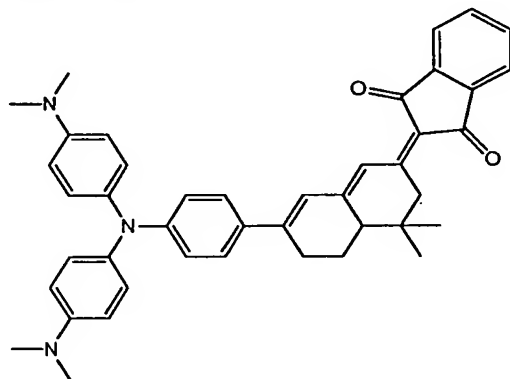
線

五、發明說明(20)

式(4-7)



式(4-8)



式(4-9)

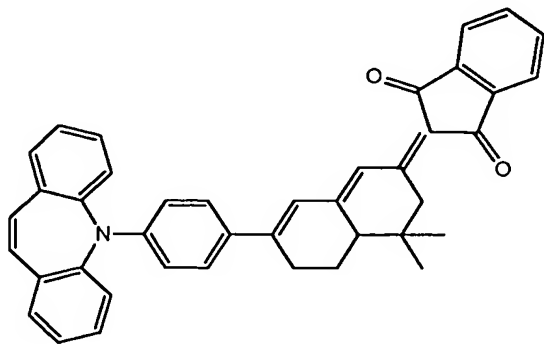
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

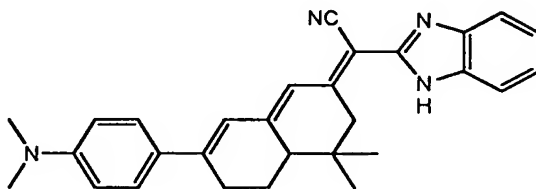
訂

線

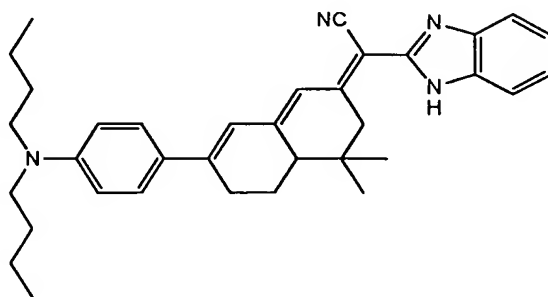
五、發明說明(2)



式(5-1)



式(5-2)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

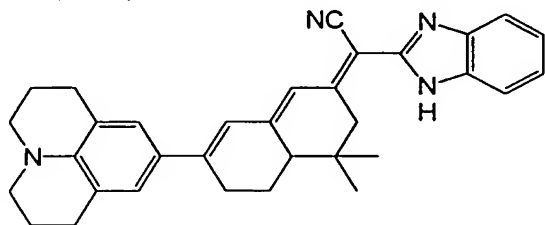
裝

訂

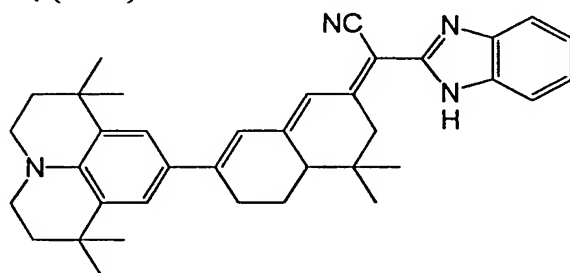
線

五、發明說明(22)

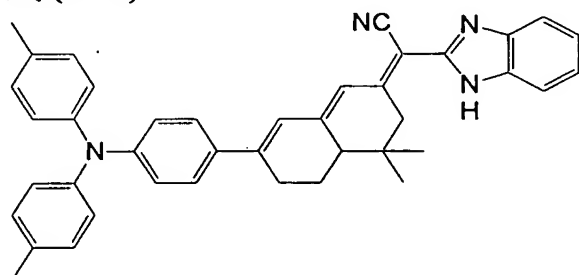
式(5-3)



式(5-4)



式(5-5)



式(5-6)

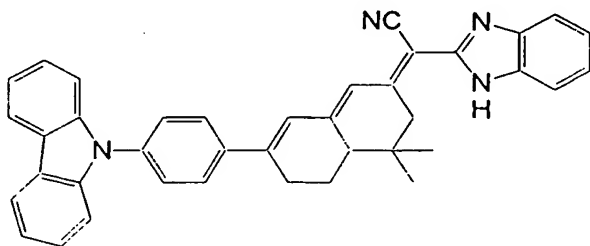
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

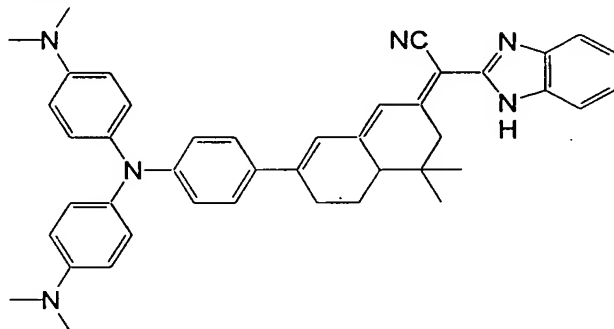
訂

線

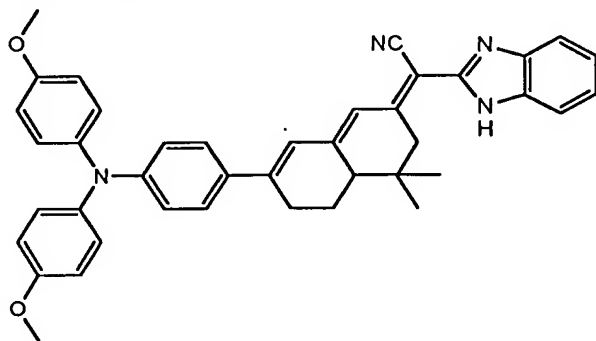
五、發明說明(23)



式(5-7)



式(5-8)

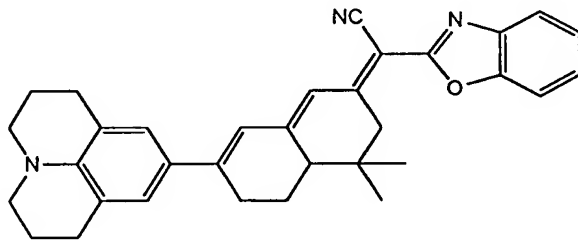


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

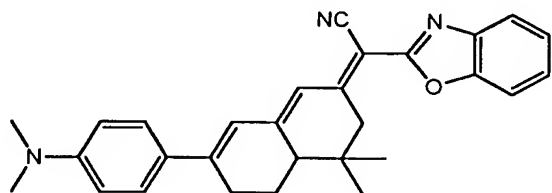
訂

線

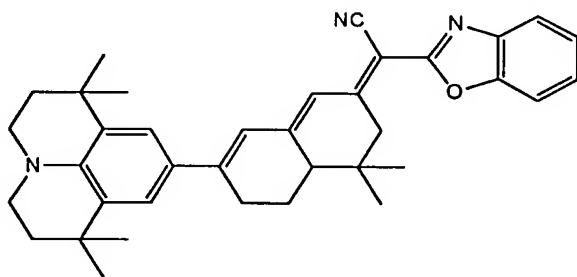


五、發明說明 (25)

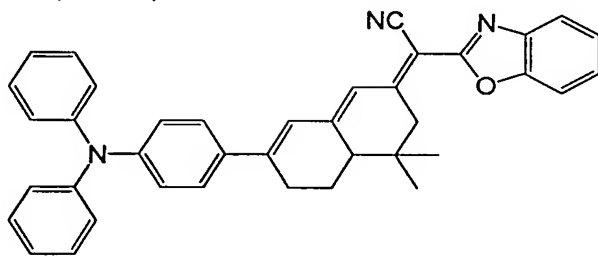
式(5-12)



式(5-13)



式(5-14)



式(5-15)

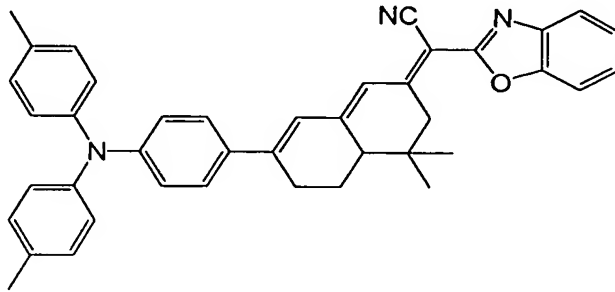
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

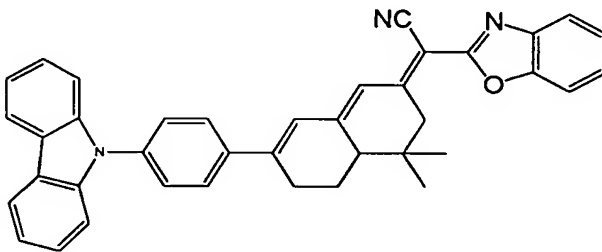
訂

線

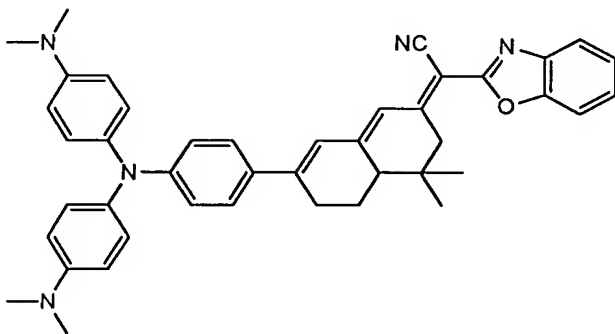
五、發明說明 (26)



式(5-16)



式(5-17)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

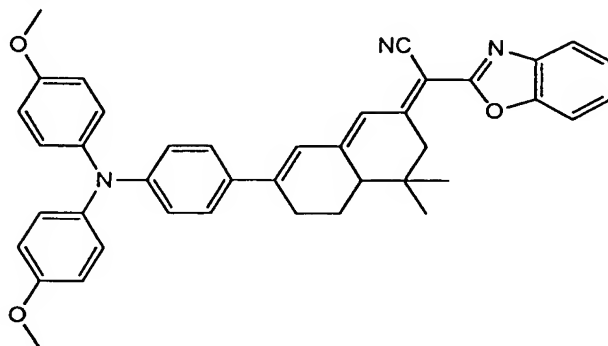
裝

訂

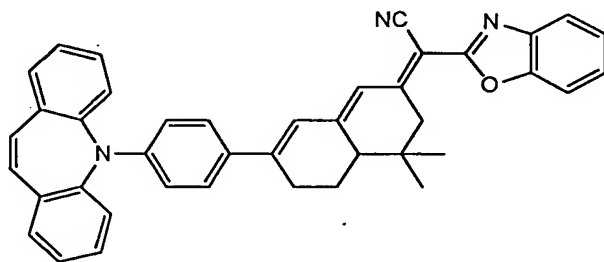
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

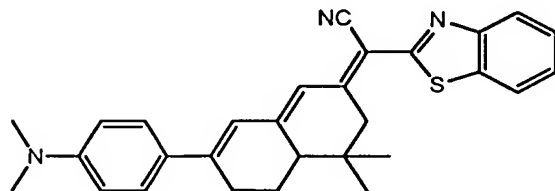
裝訂線



訂——線

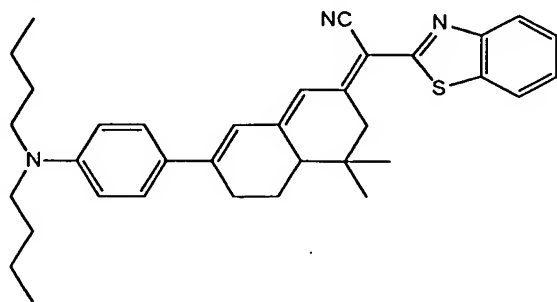


訂——線

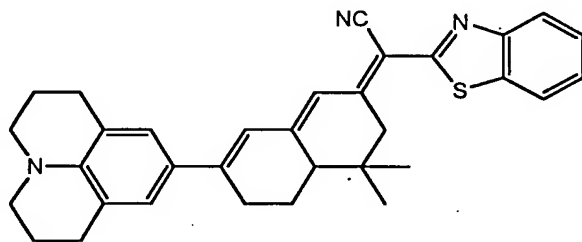


五、發明說明 (28)

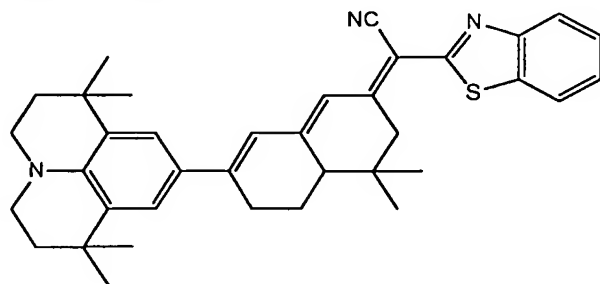
式(5-21)



式(5-22)



式(5-23)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

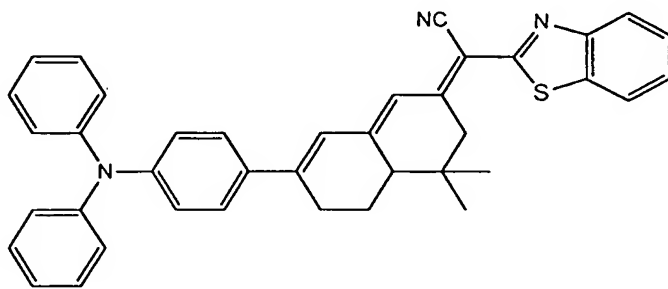
裝

訂

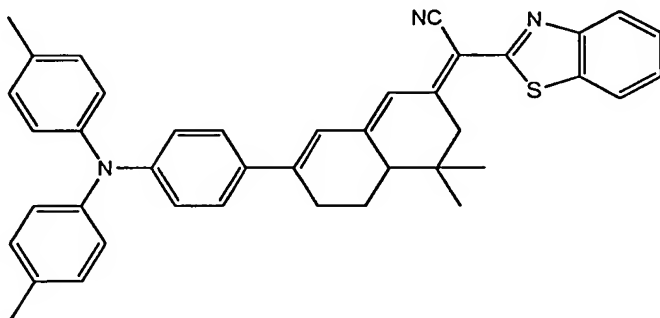
線

五、發明說明(29)

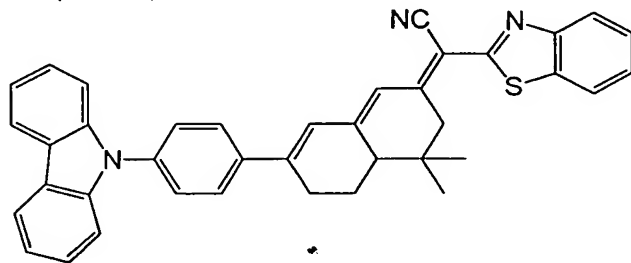
式(5-24)



式(5-25)



式(5-26)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

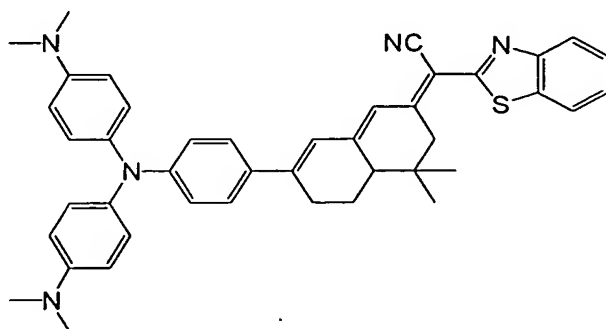
裝

訂

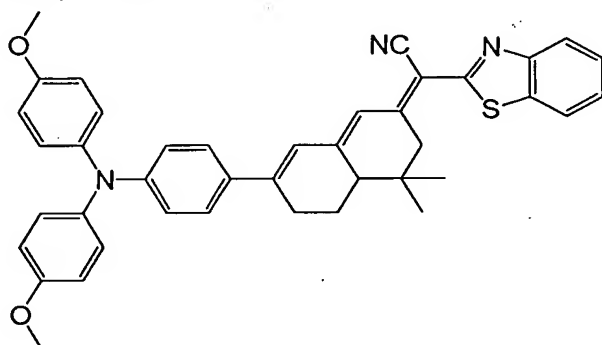
線

五、發明說明(30)

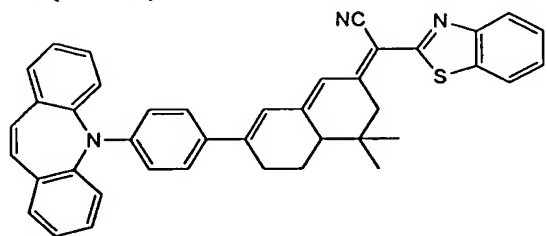
式(5-27)



式(5-28)



式(5-29)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

值得一提的是，將上述式(1)的化合物與特定的具有芳香族羥類或芳香族複環類取代基之芳香族胺化合物、芳香族二胺化合物或芳香族三胺化合物混合使用時，可以得到具特別優異性能之有機發光二極體元件。

另外，將上述式(1)之化合物與特定的金屬錯合物(例如 AlQ3)混合使用時，也可以得到具特別優異性能之紅色有機發光二極體元件。

關於本發明之有機發光二極體元件中，於陽極表面上形成式(1)之有機發光層的方法，係以公開的成膜技術來形成。這些公開的成膜技術例如為真空蒸鍍法、分子線蒸著法(MBE)、溶於溶劑之溶液的沉浸法、旋轉塗佈法、鑄造法(casting)、條碼法(bar code)或滾筒塗佈法(roll coating)等等。本發明之有機發光二極體元件之有機發光層的膜厚不特別加以限定，一般而言，膜厚過薄容易生成針孔(pin hole)等缺陷；反之，膜厚過厚則必須施以較高電壓而降低效率。因此，本發明之有機發光層的膜厚以 1 奈米至 1 微米的範圍較佳。

此外，本發明中之有機發光二極體元件中所使用之電洞傳輸層之材料不特別加以限定，通常可用作電洞傳輸層之材料的化合物皆可使用。其中常用的電洞傳輸層之材料例如 TPD 或 NPB(α -naphylhenyldiamine) (結構式如下所示)。

TPD

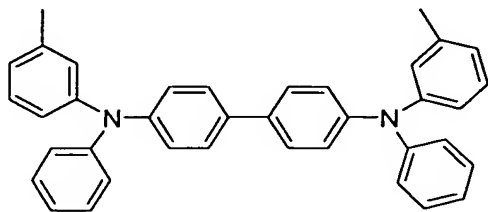
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

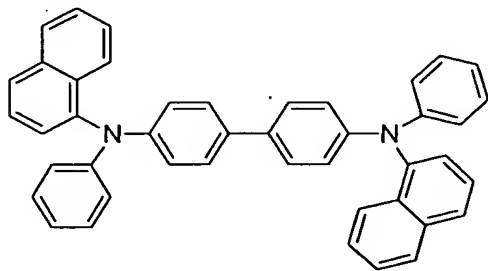
訂

線

五、發明說明(32)

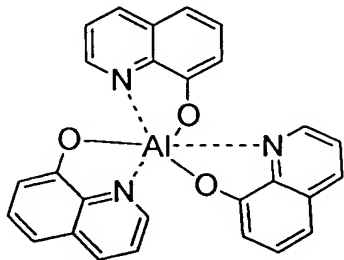


NPB



而在本發明之有機發光二極體元件中所使用之電子傳輸層之材料亦不特別加以限定，通常可用作電子傳輸層之材料之化合物皆可使用。其中常用的電子傳輸層之材料例如是 AlQ3、Bebq2、TAZ 或 PBD(結構式如下所示)。

AlQ3



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

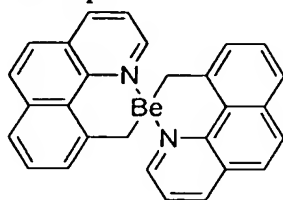
裝

訂

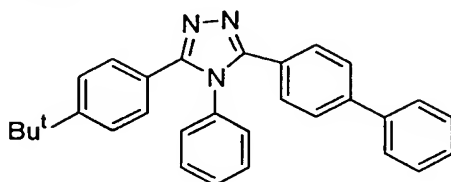
線

五、發明說明 (33)

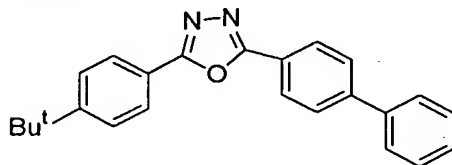
Bebq2



TAZ



PBD



而本發明之有機發光二極體元件中之電子傳輸層、電洞傳輸層、電子注入層以及電洞注入層之形成方式並不特別加以限定。可舉例的習知技術例如真空蒸鍍、旋轉塗佈法等形成方法。此外，本發明之有機發光二極體元件中之電子傳輸層、電洞傳輸層、電子注入層以及電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

洞注入層的膜厚並不特別加以限定。一般而言，膜厚過薄容易生成針孔等缺陷；反之，膜厚過厚則必須施以較高電壓而降低效率。因此，本發明之電子傳輸層、電洞傳輸層、電子注入層以及電洞注入層的膜厚以 1 奈米至 1 微米的範圍較佳。

以下係舉二個有機發光層材料之合成實例，以及二個有機發光二極體元件之實例以詳細說明之，但以下之實例並非限制本發明之範圍。

合成實例一

本發明之合成實例一係例舉本發明其中一化合物，即於實施例中所述之化合物式(3-5)之合成方法以詳細說明之。

首先，在氮氣下，取 1.5 克(4.6mmole)的(4-bromophenyl)-diphenyl-amine，並將其溶於 20 ml 無水的 THF 溶劑中。接著，在攝氏-78 度下，加入 3.2 ml 的 1.6 M n-BuLi (4.6mmole \times 1.1)，並使此反應液反應 3 小時。之後，將 0.94 克(4.6mmole)的 7-methoxy-5,5-dimethyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydro-naphthalenone 溶於 10ml 的無水 THF 溶劑中。並且在攝氏-78 度的溫度下，將其加入上述的反應液中。接著，使反應溫度自然回升至室溫，而反應至隔天。之後，於反應液中加入水以終止反應。並且加入 30ml 的乙酸乙酯及醋酸以進行中和反應。之後，利用 30ml 的乙酸乙酯萃取最終的反應液三次。再以層析分離法純化，而得到 0.63 克的化合物式(3-5-a)，其產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

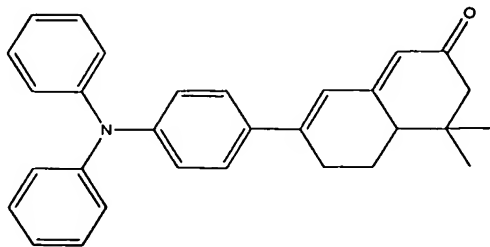
訂

線

五、發明說明 (35)

率為 33%。

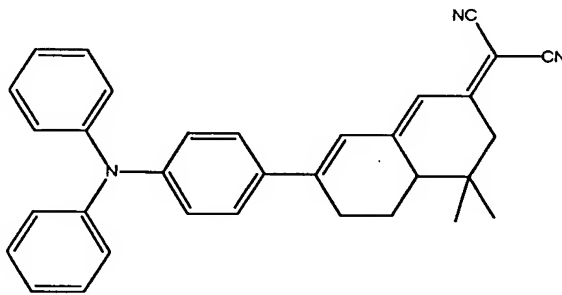
式(3-5-a)



7-(4-Diphenylamino-phenyl)-4,4-dimethyl-4a,5,6-tetrahydro-3H-naphthalen-2-one

之後，取 0.5 克(1.2mmole)的化合物式(3-5-a)以及 0.23 克(1.2mmole \times 3)的 malononitrile，並且加入 20ml 的 acetonitrile 及 0.1ml 的 piperidine，而將此反應液加熱回流 24 小時。之後，於反應液中加水以終止反應，再用 30ml 的二氯甲烷作萃取三次。接著，以無水硫酸鎂乾燥，再進行過濾與濃縮。之後，以層析分離純化，即可得到 0.196 克的化合物式(3-5)，其產率為 35%。

式(3-5)



合成實例二

本發明之合成實例二係例舉本發明其中一化合物，即於實施例中所述之化合物式(3-3)之合成方法以詳細說

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

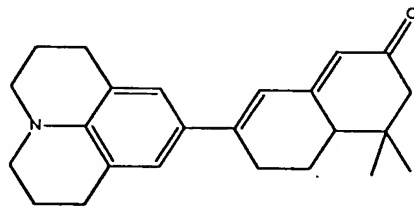
線

五、發明說明(36)

明之。

首先，在氮氣下，取 2 克(8mmole)的 9-bromo-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*] quinoline，並將其溶於 20 ml 的無水 THF 溶劑中。接著，在攝氏-78 度之溫度下，加入 35.5 ml (8mmole \times 1.1)的 1.6 M n-BuLi，並使此反應液反應 3 小時。之後，將 1.64 克(8mmole)的 7-methoxy-5,5-dimethyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalenone 溶於 10ml 的無水 THF 溶劑中，並且在攝氏-78 度的溫度下加入至上述之反應液中。接著，使反應溫度自然回升至室溫，而反應至隔天。接著，於反應液中加入水以終止反應。並且加入 30ml 的乙酸乙酯及醋酸以進行中和反應。之後，以 30ml 的乙酸乙酯萃取三次。並利用層析分離純化，而得到 1.1 克的化合物式(3-3-a)，其產率為 40%。

式(3-3-a)



4,4-Dimethyl-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)-4,4a,5,6-tetrahydro-3*H*-naphthalen-2-one

之後，取 0.5 克(1.44mmole)的化合物式(3-3-a)以及 0.28 克(1.44mmole \times 3)的 malononitrile，並加入 20ml 的 acetonitrile 及 0.1ml 的 piperidine，而將此反應液加熱回流 24 小時。接著，於反應液中加水以終止反應，並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

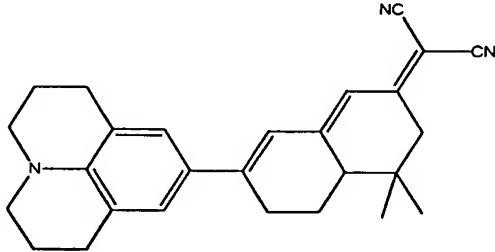
裝

訂

線

五、發明說明 (37)

用 30ml 的二氯甲烷作萃取三次。之後以無水硫酸鎂乾燥，並且進行過濾與濃縮。接著，以層析分離純化，而



得到 0.21 克的化合物式(3-3)，其產率為 37%。
式(3-3)

實施例

實施例所揭露的是一種具有三層結構之有機發光二極體元件的製造方法。請參照第 4 圖，首先提供一 100mm x 100mm 的玻璃基板 100。之後在此玻璃基板 100 上鍍上一層厚度為 150nm 的銦錫氧化物層。接著，藉由微影與蝕刻製程，以使銦錫氧化物層形成數個 10mm x 10mm 的發光區域圖樣，其係作為一陽極 102。然後，在真空度為 10^{-5} Pa 中進行一真空蒸鍍步驟，而於陽極 102 表面上鍍上一層 70nm 厚的電洞傳輸層 112。其中電洞傳輸層 112 之材料係為 NPB，且其蒸鍍速率係維持在 0.2 nm/sec。

接著，將式(1)之材料與 AlQ3 分別放置在兩不同的蒸發皿上，並分別以 0.2 nm/sec 與 0.004 nm/sec 之蒸鍍速率，同時蒸鍍至電洞傳輸層上，以形成一有機發光層 104。其中，此有機發光層 104 之厚度係為 20nm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(38)

之後，在有機發光層 104 上鍍上一層 AlQ3，以作為一電子傳輸層 110。其中，此電子傳輸層 110 之厚度係為 25nm，且其蒸鍍速率係維持在 0.2 nm/sec。

最後，在電子傳輸層 110 上鍍上一層氟化鋰 LiF(厚度為 1.2nm)及鋁(厚度為 150nm)，以作為一陰極 106。如此即完成有機發光二極體元件之製作。

而本實例之有機發光二極體元件之發光特性的量測方法，是利用一直流電壓以驅動元件，並利用 Keithly 2000 量測儀器進行量測。量測結果顯示，實施例之元件的發光顏色是紅色，CIE 座標(0.58, 0.36)，起始電壓 3V，最大亮度為 1915cd/m²。

比較例

依照實施例所相同的製造方法，將式(1)之材料，以下列化合物取代，形成一有機發光層。完成有機發光二極體元件之製作。

本比較例之量測結果顯示，元件的發光顏色是紅色，CIE 座標(0.59, 0.31)，起始電壓 3.5V，最大亮度為 1128cd/m²。

本發明之有機發光二極體元件中之有機發光層所使用的材料，係藉由萘(naphthalene)的剛性結構，以提昇元件製程之熱穩定性，進而提供一高穩定性與高效率之紅色有機發光二極體，並使其具有高亮度與高色純度之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(39)

特性。同時，本發明之紅色發光材料更是有利於應用在全彩有機發光二極體顯示器中。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種有機發光二極體元件，包括：

一透明基板；

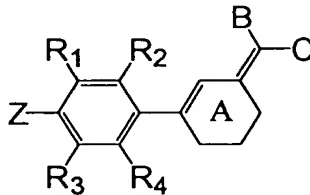
一陽極，配置在該透明基板上；

一有機發光層，配置在該陽極上；以及

一陰極，配置在該有機發光層上，

其中該有機發光層中含有一如式(1)所示之化合物，

式(1)



其中，R₁~R₄ 分別是獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基；R₁~R₄ 也可以是上述任意兩者所形成之環；Z 所表示的是-NR₅R₆、-OR₇ 推電子基；A 為取代或不取代的單環環己烯或是雙環的萘(naphthalene)；而 B、C 分別為拉電子基。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中 B、C 可以是相同或不同的取代基。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元

六、申請專利範圍

件，其中 B、C 係為氰基(cyano)、二氫印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中該有機發光層中除了含有該化合物式(1)之外，該有機發光層中更包括含有一芳香族羰類或芳香族複環類取代基之芳香族胺化合物、一芳香族二胺化合物或一芳香族三胺化合物。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中該有機發光層中除了含有該化合物式(1)之外，該有機發光層中更包括含有一金屬錯合物。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之有機發光二極體元件，其中該金屬錯合物金屬包括 AlQ3。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中該有機發光層之膜厚係介於 1 奈米至 1 微米之間。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中更包括一電子傳輸層，配置在該陰極與該有機發光層之間。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中更包括一電子注入層，配置在該電子傳輸層與該有機發光層之間。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中更包括一電洞傳輸層，配置在該陽極與該有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

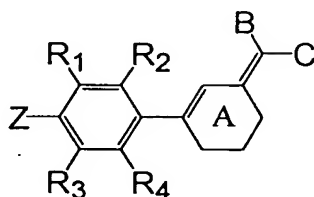
線

六、申請專利範圍

發光層之間。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體元件，其中更包括一電洞注入層，配置在該陽極與該電洞傳輸層之間。

12.一種有機發光材料，適用於一有機發光二極體中，該有機發光材料中含有一如式(1)所示之化合物，式(1)



其中，R₁~R₄ 分別是獨立的氫原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的環烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的鏈烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羥基、取代或不取代的芳香族複環基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基；R₁~R₄ 也可以是上述任意兩者所形成之環；Z 所表示的是-NR₅R₆、-OR₇ 推電子基；A 為取代或不取代的單環環己烯或是雙環的萘(naphthalene)；而 B、C 分別為拉電子基。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光材料，其中 B、C 可以是相同或不同的取代基。

14.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光材料，其中 B、C 係為氰基(cyano)、二氫印二酮(indandione)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

苯咪唑(benzoimidazole)、苯氧氮二烯五環(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)。

15.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光材料，其中該有機發光層中除了含有該化合物式(1)之外，該有機發光層中更包括含有一芳香族羥類或芳香族複環類取代基之芳香族胺化合物、一芳香族二胺化合物或一芳香族三胺化合物。

16.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光材料，其中該有機發光層中除了含有該化合物式(1)之外，該有機發光層中更包括含有一金屬錯合物。

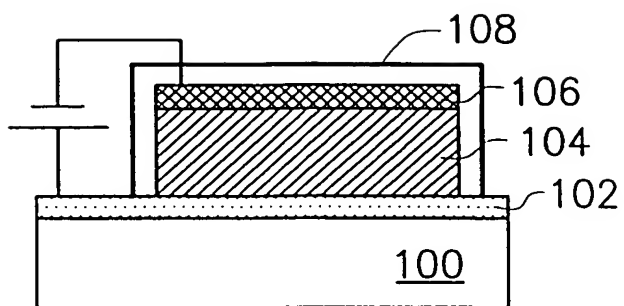
17.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光材料，其中該金屬錯合物金屬包括 AlQ3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

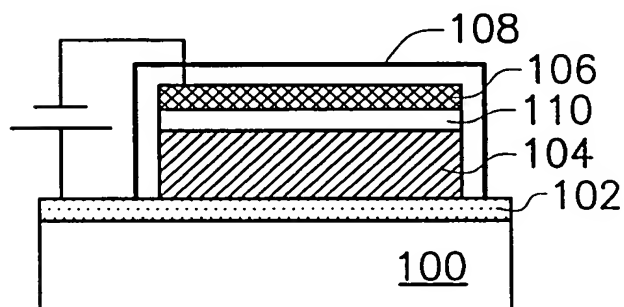
裝

訂

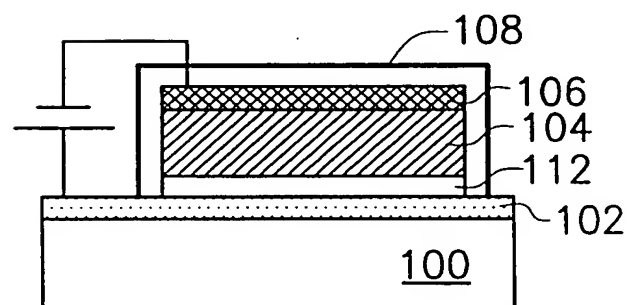
線



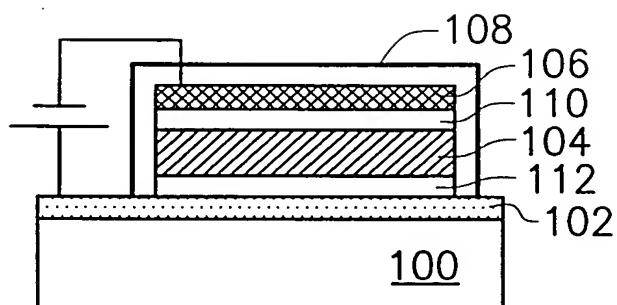
第 1 圖



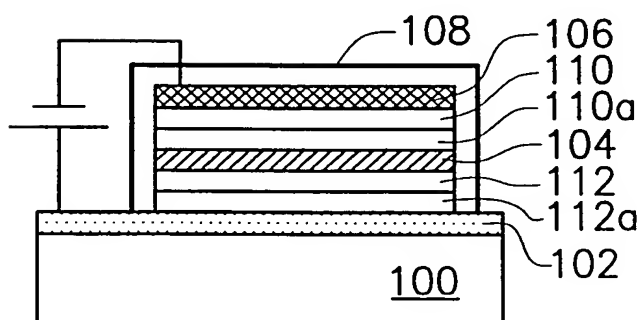
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖